

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 494 554 A1**

12

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 91403317.0

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 220/56**

22 Date de dépôt: 09.12.91

30 Priorité: 09.01.91 FR 9100190

43 Date de publication de la demande:  
15.07.92 Bulletin 92/29

84 Etats contractants désignés:  
**BE DE FR GB IT NL**

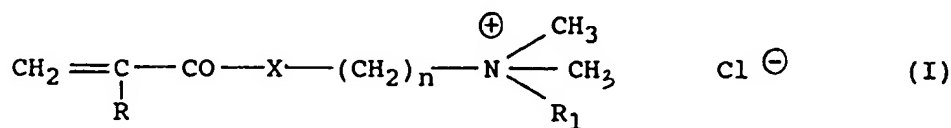
71 Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE HOECHST  
TOUR ROUSSEL HOECHST 1 Terrasse Bellini  
F-92800 Puteaux(FR)**

72 Inventeur: **Righetti, Roland  
82, rue de Verdun  
F-94500 Champigny sur Marne(FR)**  
Inventeur: **Cabestany, Jean  
127, boulevard Maxime Gorki  
F-93240 Stains(FR)**

74 Mandataire: **Rinuy, Santarelli  
14, avenue de la Grande Armée  
F-75017 Paris(FR)**

54 **Nouveaux copolymères cationiques, de nouvelles émulsions et leur application.**

57 Copolymères cationiques insolubles dans l'eau à base d'acrylamide et d'un monomère cationique de formule générale (I)



dans laquelle R et R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, X représente un atome d'oxygène ou un radical NH et n représente 2 ou 3, contenant en proportions molaires de 5 à 30 % de motifs cationiques, et réticulés avec de 50 à 100 ppm d'acide bisacrylamidoacétique par rapport au poids du copolymère, émulsions les renfermant et application à l'épaississement d'un adoucissant ménager.

EP 0 494 554 A1

La présente invention concerne de nouveaux copolymères cationiques, de nouvelles émulsions et leur application.

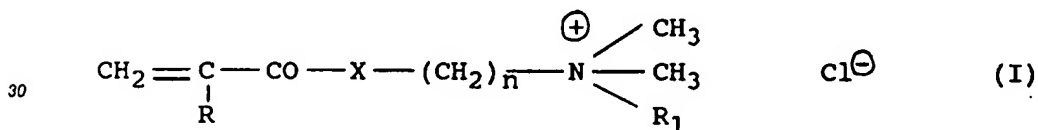
Les émulsions cationiques sont largement utilisées dans les assouplissants ménagers modernes qui contiennent généralement de 2 à 25 % en poids d'un ammonium quaternaire insoluble dans l'eau associé à un ou plusieurs émulsifiants non-ioniques stabilisants.

La viscosité des assouplissants ménagers est habituellement inférieure à 100 mPa.s, à 20° C, or le marché est demandeur d'assouplissants plus visqueux : environ 200 mPa.s ou plus, afin de donner aux consommateurs l'impression d'onctuosité qu'ils associent à un meilleur pouvoir adoucissant et assouplissant.

Les épaississants classiques : dérivés de la cellulose, gomme xanthane, gomme de guar, polymères hydrosolubles non réticulés ou légèrement réticulés, présentés éventuellement en émulsion auto-reversible eau dans huile, etc... ne donnent pas entière satisfaction car, soit ils se présentent sous forme de poudre difficile à dissoudre parfaitement, soit ils sont incompatibles avec la dispersion cationique, soit ils fournissent des milieux épaissis présentant une filance plus ou moins prononcée, soit enfin, ils conduisent à des milieux épaissis instables dans le temps : démixtion, formation de marbrures, et/ou de dépôts. Or, la demanderesse a découvert de nouveaux dérivés, utilisables notamment sous forme d'émulsions, obviant à ces inconvénients et présentant de plus les avantages suivants :

- possibilité de présentation liquide fluide, facile à manipuler et à mettre en oeuvre,
- sensibilité faible au cisaillement sous forme d'émulsion,
- bonne stabilité au stockage : sédimentation et relargage faibles,
- odeur sui generis peu marquée n'altérant pas le parfum du produit fini,
- rhéologie peu ou pas filante.

C'est pourquoi la présente demande a pour objet de nouveaux copolymères cationiques insolubles dans l'eau, caractérisés en ce qu'ils sont à base d'acrylamide et d'un monomère cationique de formule générale (I)



dans laquelle R et R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, X représente un atome d'oxygène ou un radical NH et n représente 2 ou 3, contenant en proportions molaires de 5 à 30 % de motifs cationiques, et réticulés avec de 50 à 100 ppm d'acide bisacrylamidoacétique par rapport au poids du copolymère.

L'invention a notamment pour objet les copolymères ci-dessus décrits, caractérisés en ce que lesdits copolymères sont réticulés avec environ 100 ppm d'acide bisacrylamidoacétique, désigné ci-après ABAA par rapport au poids de copolymère.

L'invention a plus particulièrement pour objet les copolymères tels que définis ci-dessus dans lesquels le monomère de formule générale (I) est, soit l'acrylate de diméthylaminoéthyle salifié par de l'acide chlorhydrique, désigné ci-après CHA, soit l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé avec du chlorure de méthyle, désigné ci-après CMA, soit enfin le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, désigné ci-après MAPTAC. Avantagusement, le monomère cationique est le CMA. Parmi ces derniers produits, l'invention a notamment pour objet ceux contenant, soit un copolymère AAM-CMA, 92-8 en proportions molaires, de préférence réticulé avec 100 ppm d'ABAA, soit un copolymère AAM-CMA, 80-20 en proportions molaires, de préférence réticulé également avec 100 ppm d'ABAA. On désigne par AAM l'acrylamide.

Les copolymères cationiques selon la présente invention peuvent être obtenus à partir des monomères et de l'agent réticulant correspondants, par polymérisation radicalaire, en suspension eau dans huile en présence d'un ou plusieurs agents stabilisants et d'un ou plusieurs générateurs de radicaux libres, à une température comprise entre +10° C et +100° C.

Le copolymère cationique réticulé est insoluble dans l'eau mais gonflable à l'eau. Il est avantagusement présenté sous forme d'une émulsion auto-reversible eau dans huile. Il est alors présent dans la phase aqueuse dispersée dont il représente avantagusement environ entre 35 et 45 % de son poids.

C'est pourquoi la présente demande a également pour objet une émulsion auto-reversible eau dans huile, caractérisée en ce qu'elle renferme un copolymère cationique tel que défini ci-dessus.

La phase huile continue de l'émulsion est principalement constituée par une huile liquide à la

température ambiante et présentant un point d'ébullition compris entre 150 et 375° C, de préférence commerciale. Avantageusement, cette huile est soit une paraffine linéaire en C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>, soit une huile paraffinique-naphténique présentant un point d'ébullition de 200 à 350° C.

Une émulsion auto-reversible eau dans huile d'un copolymère cationique, insoluble dans l'eau renferme  
5 généralement un ou plusieurs émulsifiants de HLB (équilibre hydrophile-lipophile) supérieur à 8 dans la phase aqueuse et un ou plusieurs émulsifiants de HLB inférieur à 5 dans la phase huileuse.

La phase huileuse continue représente généralement 20 à 35 % en poids du poids total de l'émulsion, et renferme habituellement 1 à 4 % en poids d'émulsifiants.

Parmi les émulsifiants de valeur HLB inférieure à 5, on peut citer les esters gras de sorbitane, tels que  
10 le monooléate de sorbitane ou le sesquioléate de sorbitane. Parmi les émulsifiants de valeur HLB supérieure à 8, on peut citer les nonylphénols éthoxylés avec de 6 à 12 molécules d'oxyde d'éthylène, les alcools oléocétyliques éthoxylés avec de 10 à 12 molécules d'oxyde d'éthylène.

Pondéralement, les émulsions de la présente invention contiennent de préférence :

- environ 30 à 50 % d'eau,
- 15 - environ 25 à 35 % de copolymères cationiques réticulés,
- environ 20 à 35 % d'huile,
- 3 % à environ 8 % de plusieurs émulsifiants.

Les émulsions selon la présente invention peuvent être obtenus à partir de produits commerciaux par des procédés connus tels ceux décrits par la demanderesse dans le brevet français n° 2507606 dans  
20 lequel on remplace le système amorceur utilisé par celui décrit dans le brevet français n° 2529895. Comme enseigné dans l'art antérieur, les émulsifiants de valeur HLB supérieure à 8, sont introduits dans l'émulsion en fin de réaction de polymérisation, et ils ont pour but de stabiliser la dispersion d'une part, et de la rendre auto-reversible d'autre part. Par ailleurs, il est connu que le CMA ou le CHA sont des monomères cationiques très sensibles à l'hydrolyse, il est donc nécessaire, lorsqu'on les met en oeuvre  
25 dans une réaction de polymérisation, d'ajuster le pH de la phase aqueuse entre 3 et 6.

Les copolymères selon la présente invention, notamment sous forme d'émulsion, présentent d'excellentes propriétés épaississantes de dispersions aqueuses contenant des ammoniums quaternaires insolubles ou peu solubles dans l'eau, tels les assouplissants ménagers. Leur emploi sous forme d'émulsions ci-dessus décrites dans de telles dispersions à des doses pondérales comprises entre 0,05 et 1 % par rapport  
30 au poids total de la dispersion, conduit à des dispersions épaissies, peu sensibles au cisaillement, stables au stockage, peu filantes.

C'est pourquoi, la présente demande a enfin pour objet l'application d'un copolymère ou d'une émulsion auto-reversible, tel que ci-dessus décrits, à l'épaississement d'un assouplissant ménager.

Les exemples suivant illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

35

#### EXEMPLES 1-9

On a étudié le pouvoir épaississant de divers produits de l'invention sous forme d'émulsion, E, et leur influence sur la stabilité d'un assouplissant ménager commercial, désigné ci-après S. Cette étude est  
40 réalisée par addition de E dans S suivie d'un homogénéisation par agitation durant 15 minutes.

Dans le tableau I on a mentionné les valeurs de viscosités trouvées en fonction de la température et de la durée de stockage de l'assouplissant S dans lequel on a introduit un épaississant E à la concentration, C, indiquée. La notation OK signifie que le produit ne présente pas de dépôt solide. Les viscosités sont des viscosités Brookfield déterminées à 20° C avec un viscomètre Brookfield RVT, à la vitesse 20 et avec le  
45 mobile 2, et elles sont exprimées en mPa.s.

Les caractéristiques de l'émulsion E utilisée : composition molaire, concentration pondérale en copolymère désignée, C<sub>e</sub>, taux de réticulation exprimé en ppm par rapport au poids total du copolymère, viscosité Brookfield de E à 20° C et son aspect après trois mois de stockage à 20° C, désigné As, sont mentionnés dans la deuxième partie du tableau.

50 La comparaison des exemples 1 à 3 montre que le produit contenant l'émulsion E la plus cationique (ex. 1) est le moins stable.

Par ailleurs, les émulsions E contenant un monomère cationique salifié avec de l'acide chlorhydrique induisent des problèmes de corrosion. On préférera donc les émulsions contenant un monomère cationique quaternisé.

55 La comparaison des exemples 4 (contre-exemple) et 5 montre qu'un polymère réticulé insoluble dans l'eau épaissit plus et donne des produits plus stables (ex. 5), et la comparaison des exemples 6 à 8 montre qu'un épaississant très cationique (ex. 8) conduit à un assouplissant ayant une stabilité de viscosité plus faible que celle des exemples 6 et 7.

EXEMPLES 10-16

Afin d'apprécier la stabilité au stockage des dispersions cationiques épaissies avec un produit selon l'invention, nous avons déterminé la viscosité Brookfield à 20° C (vitesse 20 tr/min, mobile 2) exprimée en mPa.s d'un assouplissant ménager traité avec divers produits selon l'invention à la dose indiquée exprimée en pourcentage pondéral en produit tel quel, d'une part en fonction du temps, et d'autre part, après un turbinage de 15 et de 30 minutes à 20° C, à une vitesse de 5200 tours par minute. Nous avons également étudié le comportement de cette dispersion cationique épaissie avec un produit selon l'invention lorsqu'elle est soumise à une centrifugation de 15000 tours par minute, 13000 G, pendant 30 minutes, à 20° C. La stabilité a été ensuite appréciée visuellement en fonction du taux de relargage et elle a été notée de 1 à 5, de très bonne 1 à très mauvaise 5. Les résultats de ces différents tests sont donnés dans les tableaux II et III.

Les résultats obtenus montrent qu'une dispersion cationique traitée avec une émulsion à base d'un copolymère cationique faiblement réticulé, n'entrant donc pas dans le cadre de la présente invention, (ex.14) présente une mauvaise stabilité à la centrifugation alors que les dispersions cationiques traitées avec une émulsion selon la présente invention présentent simultanément une bonne stabilité au stockage, au turbinage et à la centrifugation.

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU I

EXEMPLES	Témoins "S"	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration C.	.	0,25%	0,15 %	0,15 %	0,3 %	0,1 %	0,15 %	0,1 %	0,07 %	0,22 %
Viscosité	86	214	255	245	232	242	244	219	234	270
Viscosité après 2 mois à 20°C	80	185	234	199	215	217	205	200	180	.
Viscosité après 2 mois à 40°C	100	164	210	190	180	170	190	175	140	.
Aspect après 2 mois à 20°C	OK	stries	OK	OK	stries	OK	OK	OK	OK	.
Aspect après 2 mois à 40°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	.
Composition (molaire)		CHA 30/ AAM 70	CHA 15/ AAM 85	CHA 8/ AAM 92	CHA 30/ AAM 70	CHA 30/ AAM 70	CHA 8/ AAM 92	CHA 20/ AAM 80	CHA 65/ AAM 45	AAM 92/ HAPTAC 8
Ce		30 %	27,5%	28,4 %	30 %	30 %	28,8 %	30 %	33 %	30,4 %
Taux de réticulant		.	50 ppm	100 ppm	.	100 ppm	100 ppm	100 ppm	100 ppm	98 ppm
Viscosité de E à 20°C		600-1000	1230	1130	300	300	1000	1500	500	620
As		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	.

TABLEAU II

Exemples	10	11	12	Témoin
Nature de E	ex 1	ex 6	ex 7	-
Concentration	0,3 %	0,21 %	0,15 %	-
Viscosité à 20°C				
temps 0	212	187	209	66
après 1 h	212	194	215	
après 2 h	210	200	217	
après 4 h	212	200	220	
après 48 h	212	205	220	65
Viscosité après turbinage				
durant 15 min	204	180	194	29
durant 30 min	207	184	197	29

TABLEAU III

Stabilité après centrifugation					
Exemples	13	14	15	16	Témoin
Nature de E	ex 1	ex 4	ex 6	ex 7	0
Concentration	0,2 %	0,35 %	0,06 %	0,2 %	0
Appréciation	2	4	1	1	1

## EXEMPLE 17

On mélange à la température ambiante, sous agitation, 300 g d'eau bidistillée, 6,16 g d'acide citrique avec une molécule d'eau, 232,7 g (3,27 moles) d'acrylamide cristallisé, 72,65 g d'une solution aqueuse à 76 % en poids de CMA, soit 0,285 mole, 10 g d'une solution aqueuse à 0,29 % en poids d'ABABAA, 0,288 g de chlorhydrate d'azobisamidinopropane, 0,92 g d'acide formique et 0,5 g d'une solution aqueuse à 40 % en poids de sel de sodium de l'acide diéthylènetriaminopentaacétique. On ajuste ensuite le pH de cette solution à pH = 3,5 avec quelques gouttes de lessive de potasse puis on introduit de l'eau jusqu'à l'obtention d'un poids total de 700 g.

Par ailleurs, on mélange sous agitation 19 g de sesquioléate de sorbitane dans 241 g d'une huile commerciale paraffinique-naphténique présentant un point d'ébullition de 300 à 350° C.

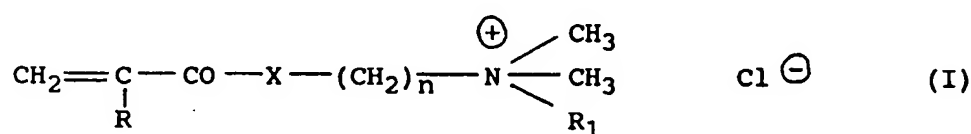
Dans un réacteur de polymérisation, on coule sous agitation la solution aqueuse préparée précédemment dans la phase huile obtenue ci-dessus, puis la dispersion est émulsifiée avec une turbine pendant quelques minutes et l'émulsion obtenue est ensuite soigneusement désoxygénée par un barbotage d'azote, pendant 30 minutes à 15° C. On introduit ensuite dans cette émulsion 0,0432 g d'hydropéroxyde de cumène et 0,0576 g de chlorure de thionyle. La réaction de polymérisation démarre aussitôt, la température du milieu réactionnel atteint 90° C en 15 minutes, on abandonne 1 heure à cette température sous agitation

puis l'émulsion est refroidie à 50° C. A cette température on introduit 9 g d'alcool oléocétylique éthoxylé avec 10 molécules d'oxyde d'éthylène et 11 g d'alcool oléocétylique éthoxylé avec 12 molécules d'oxyde d'éthylène, puis on refroidit l'émulsion à la température ambiante. On obtient ainsi une émulsion contenant pondéralement 28,8 % d'un copolymère AAM-CMA, 92-8 en proportions molaires, réticulé avec 100 ppm par rapport au poids de ce copolymère d'acide bisacrylamidoacétique, présentant une viscosité Brookfield de 1000 mPa.s déterminée à 20° C avec un viscomètre Brookfield modèle VRT, équipé du mobile 2, à la vitesse 20. Cette émulsion est stable dans le temps ; après deux mois de stockage à 20° C, elle ne présente aucun relargage ni sédimentation.

Cette émulsion a été utilisée dans l'exemple 6.

## Revendications

1. Copolymères cationiques insolubles dans l'eau, caractérisés en ce qu'ils sont à base d'acrylamide et d'un monomère cationique de formule générale (I)



dans laquelle R et R<sub>1</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, X représente un atome d'oxygène ou un radical NH et n représente 2 ou 3, contenant en proportions molaires de 5 à 30 % de motifs cationiques, et réticulés avec de 50 à 100 ppm d'acide bisacrylamidoacétique par rapport au poids du copolymère.

2. Copolymères cationiques selon la revendication 1 caractérisés en ce que le copolymère est réticulé avec environ 100 ppm d'acide bisacrylamidoacétique par rapport au poids de copolymère.
3. Copolymères cationiques selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que le copolymère est l'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé au chlorure de méthyle.
4. Copolymères cationiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que le copolymère est un copolymère d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé au chlorure de méthyle contenant en proportions molaires 8 % de motifs cationiques.
5. Emulsion auto-reversible, eau dans huile, caractérisée en ce qu'elle renferme un copolymère cationique selon la revendication 1.
6. Emulsion auto-reversible, eau dans huile, caractérisée en ce qu'elle renferme un copolymère cationique selon la revendication 2 ou 3.
7. Emulsion auto-reversible, eau dans huile, caractérisée en ce qu'elle renferme un copolymère cationique selon la revendication 4.
8. Emulsion auto-reversible, eau dans huile, caractérisée en ce qu'elle renferme un copolymère cationique selon la revendication 5.
9. Application d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 à l'épaississement d'un assouplissant ménager.
10. Application d'une émulsion auto-reversible selon l'une quelconque des revendications 5 à 8 à l'épaississement d'un assouplissant ménager.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 40 3317

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CL.5)
A	FR-A-1 406 594 (NOBEL-BOZEL)		C08F220/56
A	WO-A-8 807 559 (KOHJIN) &EP-A-419654		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.5)
			C08F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 AVRIL 1992	Examineur CAUWENBERG C. L.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		I : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	